



Nghiên cứu điều chế vật liệu ống nano TiO₂, phân tích đặc tính và khả năng xử lý etanol

Nguyễn Hải Minh, Vũ Hà Giang, Phạm Văn Phong,
Lê Thị Hoàng Oanh, Hoàng Văn Hà*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 18 tháng 5 năm 2018

Chỉnh sửa ngày 12 tháng 6 năm 2018; Chấp nhận đăng ngày 19 tháng 6 năm 2018

Tóm tắt: Trong nghiên cứu này ống nano titan đioxit được điều chế từ dạng hạt. Ảnh hưởng của nhiệt độ trong quá trình thủy nhiệt điều chế ống nano TiO₂ được xác định. Đặc điểm hình thái, pha tinh thể, thành phần được phân tích dựa vào các phương pháp: chụp ảnh kính hiển vi điện từ truyền qua (TEM), chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ khối thời gian bay của ion thứ cấp (TOF-SIMS), phổ khả kiến và tử ngoại (UV-Vis). Kích thước ống nano sau điều chế có đường kính đồng đều cỡ 10-12nm và chiều dài trung bình 150nm, có diện tích bề mặt tăng đáng kể so với dạng hạt ban đầu. Hoạt tính xúc tác của hạt TiO₂, hạt TiO₂ pha tạp nito, ống nano TiO₂ và ống nano sau khi pha tạp ở các tỷ lệ khác nhau được xác định thông qua khả năng quang xúc tác phân hủy etanol khi được chiếu sáng bằng đèn phát tia UV.

Từ khóa: Titan đioxit, ống nano, VOCs, thủy nhiệt, xúc tác quang.

1. Mở đầu

Hiện nay những ứng dụng của vật liệu xúc tác quang ngày càng được quan tâm nhất là trong lĩnh vực năng lượng và làm sạch. TiO₂ là một trong số những chất xúc tác quang được áp dụng rộng rãi trên quy mô công nghiệp do hoạt tính xúc tác cao, tính ổn định, giá thành rẻ và không độc, đồng thời nó cũng cho thấy khả năng làm sạch nước và không khí tốt [1]. Tuy nhiên, do diện tích bề mặt riêng nhỏ cũng như

tốc độ tái tổ hợp nhanh chóng của các cặp electron/lỗ trống (e⁻/h⁺) nên hoạt tính quang xúc tác của hạt nano TiO₂ thương mại vẫn còn nhiều hạn chế [2].

TiO₂ dạng ống nano lần đầu tiên được điều chế năm 1996 bởi Hoyer bằng phương pháp mạ điện dựa trên nền/khuôn nhôm oxit rỗng [3]. So với TiO₂ ở dạng hạt nano thì TiO₂ ở dạng ống nano có nhiều đặc tính tốt làm tăng khả năng xúc tác quang như có diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ trống lớn, khả năng trao đổi ion tốt, giảm tốc độ tái tổ hợp của cặp e⁻/h⁺ và tăng khả năng hấp thụ ánh sáng do tỉ lệ chiều dài ống so với đường kính ống là lớn [4]. Có 3 phương pháp chính để điều chế ra vật liệu TiO₂ dạng ống là

*Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-963832819.

Email: hoangvanha@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4744>

dùng khuôn, oxi hoá điện cực anot và thủy nhiệt. Trong đó, thủy nhiệt là phương pháp được sử dụng phổ biến để điều chế TiO_2 dạng ống bởi hiệu suất cao, quy trình thực hiện đơn giản, chi phí thấp và tạo ra vật liệu dạng ống nano có độ đồng nhất cao. Các yếu tố như: tiền chất TiO_2 , điều kiện thủy nhiệt (nhiệt độ, nồng độ chất phản ứng, thời gian thủy nhiệt), quá trình ngâm rửa vật liệu (nồng độ axit, thời gian rửa) đóng vai trò quan trọng và kiểm soát cấu trúc, tính chất hoá lý của vật liệu [4]. Tuy nhiên theo nghiên cứu của Bavykin, năng lượng vùng khe của TiO_2 dạng ống là 3,87 eV (lớn hơn so với TiO_2 dạng hạt nano), do vậy để thu hẹp năng lượng vùng cấm cần pha tạp kim loại hoặc phi kim vào vật liệu [5]. Trong nghiên cứu này, nitơ sẽ được pha tạp vào cấu trúc dạng ống nano của TiO_2 . Việc pha tạp Nitơ sẽ giúp thu hẹp năng lượng vùng cấm của TiO_2 tạo ra chất xúc tác có hoạt tính trong dải bước sóng ánh sáng rộng hơn, do orbital 2p của nitơ có điện thế cao hơn orbital 2p của oxi và tạo ra vùng hóa trị mới trên vùng hóa trị của oxi.

Các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs) là nhóm các chất chính gây ô nhiễm môi trường trong nhà và gây ra nhiều ảnh hưởng tiêu cực tới sức khỏe con người. Có nhiều kỹ thuật lọc khí khác nhau để loại bỏ VOCs, tuy nhiên phương pháp oxi hóa quang xúc tác dị thể bằng cách sử dụng các chất xúc tác như TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , CdS ,... được kích hoạt bằng tia UV ở điều kiện nhiệt độ môi trường xung quanh cho thấy tiềm năng để xử lý VOCs [6]. Trong nghiên cứu này, TiO_2 dạng ống nano được điều chế bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường kiềm ở một số nhiệt độ khác nhau. Dựa trên hình thái cấu trúc và thành phần pha tinh thể lựa chọn ra sản phẩm với điều kiện thủy nhiệt tối ưu, sau đó ống nano TiO_2 tiếp tục được pha tạp với N ở các tỉ lệ mol khác nhau và được phủ lên bề mặt kính với một lượng nhất định (vật liệu xúc tác quang). Hoạt tính xúc tác quang của vật liệu được kiểm tra dựa trên khả năng quang phân hủy etanol.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, thiết bị

Trong nghiên cứu này, TiO_2 thương mại được sử dụng làm nguyên liệu để chế tạo ống nano TiO_2 , urea - $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (99%) được dùng làm nguồn cung cấp N cho quá trình pha tạp.

Thiết bị, dụng cụ: Autoclave, lò lưng nhiệt độ cao, tủ sấy, máy khuấy từ gia nhiệt, các dụng cụ thủy tinh.

2.2. Chế tạo TiO_2 dạng ống nano

Bột TiO_2 thương mại 2g được phân tán trong 100 ml dung dịch NaOH 10M, tiến hành khuấy từ trong 30 phút rồi siêu âm 10 phút thu được hỗn hợp huyền phù đồng nhất. Hỗn hợp sau đó được cho vào bình thủy nhiệt và xử lý trong 24h ở các nhiệt độ khác nhau (100, 150 và 180°C). Vật liệu sau khi thủy nhiệt được lọc, rửa sạch bằng nước cất rồi ngâm trong dung dịch axit HNO_3 0,1M trong 2h. Sau đó, tiếp tục rửa đến khi pH trung tính và sấy khô ở 105°C.

2.3. Pha tạp nitơ vào vật liệu xúc tác

Để khảo sát thêm ảnh hưởng của nitơ pha tạp đến cấu trúc và hoạt tính xúc tác quang các mẫu xúc tác TiO_2 nguyên liệu, TiO_2 dạng ống. Các mẫu này được trộn với Ure ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) ở các tỷ lệ mol Ti:N khác nhau (100:1, 40:1, 20:1) và nung ở nhiệt độ 400°C trong 2h.

2.4. Nghiên cứu đặc trưng vật liệu xúc tác

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Nova Nano SEM 450-FEI và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị TEM TECNAI G2 20 (FEI) với độ phóng đại lên đến 145000 lần. Giảm đồ XRD của vật liệu được ghi trên thiết bị D8 Advance - Brucker - Germany với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ nm), tốc độ quét là 0,03°/steps và khoảng đo góc $2\theta = 20$ tới 80°. Sự có mặt của N pha tạp trong cấu trúc vật liệu được kiểm tra bằng phổ khối thời gian bay của ion thứ cấp (TOF-SIMS) trên máy MiniSIMS (SAI). Diện tích bề mặt

riêng được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp đẳng nhiệt N₂ lỏng ở nhiệt độ -196°C theo lý thuyết BET trên máy 3Flex 3.02. Giảm đồ hấp thụ UV-Vis được ghi trên thiết bị JASCOINT V670, khoảng bước sóng quét λ = 250-700 nm.

2.5. Đánh giá hiệu quả xử lý etanol của các mẫu xúc tác

Các mẫu vật liệu xúc tác được nghiên cứu bao gồm: TiO₂ nguyên liệu (T); ống nano TiO₂ (TB); ống nano TiO₂ pha tạp N với các tỷ lệ mol Ti:N = 100:1 (TBN1), 40:1 (TBN2) và 20:1 (TBN3); và TiO₂ pha tạp N với tỷ lệ mol 40:1 (TN2).

Các tấm kính với kích thước 150 x 175 x 1 mm được chuẩn bị để làm vật liệu mang cho các mẫu xúc tác. Bề mặt kính được rung siêu âm trong nước khử ion, sau đó rửa sạch với cồn và nước khử ion trước khi tiến hành phủ xúc tác. Bột TiO₂ được phân tán đều trong dung môi là nước khử ion với nồng độ xác định. Sử dụng micropipet hút chính xác một lượng thể tích chứa 0,125g xúc tác, sau đó dung dịch này được nhỏ lên mặt kính và dàn đều bằng dao gạt không bám dính. Mỗi mẫu xúc tác được phủ đều lên 2 tấm kính, mỗi tấm kính được phủ kín 1 mặt. Sấy khô bề mặt kính chứa xúc tác, với xúc tác pha tạp nitơ tiến hành nung trong lò ở nhiệt độ khoảng 400°C trong 2h.

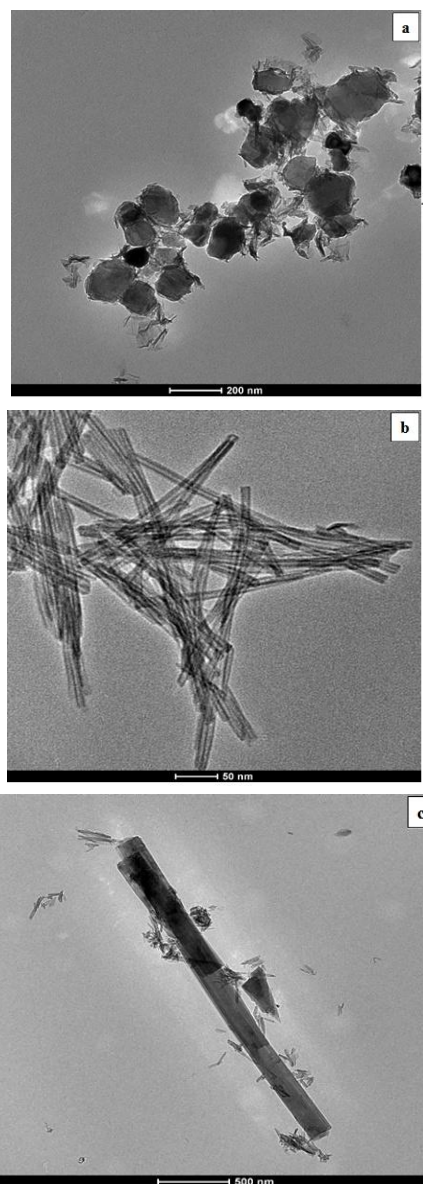
Hai tấm kính phủ vật liệu quang xúc tác được đặt trong hệ thí nghiệm (buồng kín bằng kính được lót bên trong một lớp giấy bạc phản quang), etanol được bơm vào hệ với nồng độ ban đầu 315mg/m³. Thí nghiệm được tiến hành trong điều kiện nhiệt độ 30°C, độ ẩm 70% và sử dụng nguồn sáng là đèn UV có dải phổ phát xạ phân bố trong khoảng 250-600nm. Nồng độ etanol trước và sau xử lý được đo bằng sensor cảm biến VOCs đã được chuẩn hóa tín hiệu điện thành nồng độ etanol. Hiệu suất xử lý của etanol được tính theo công thức sau:

$$H(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100$$

Trong đó, C_o và C_t lần lượt là nồng độ etanol trong hệ ở thời điểm ban đầu và sau khi xử lý t phút.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt tới hình thái của xúc tác



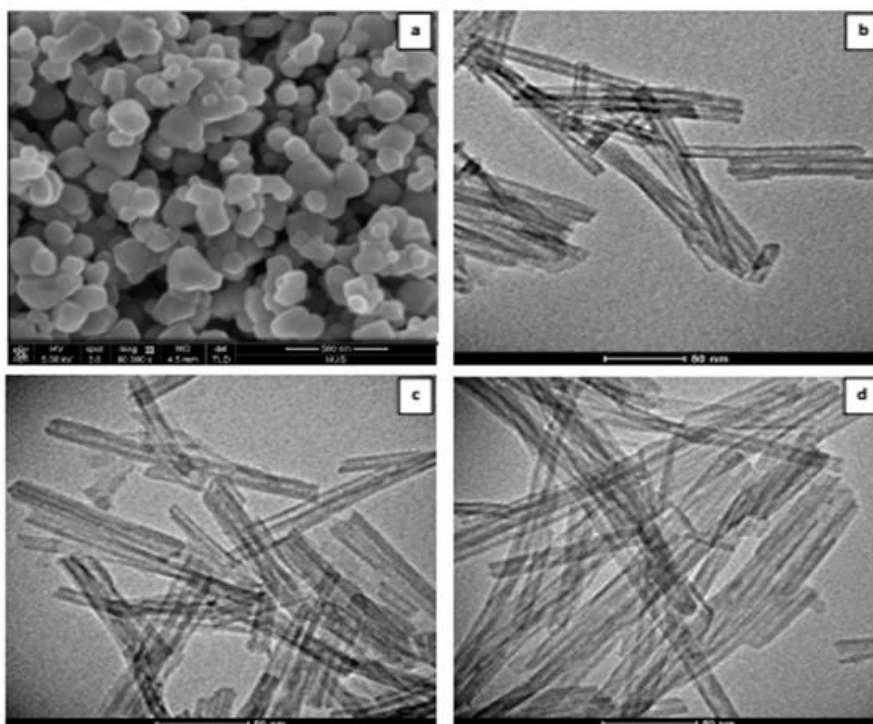
Hình 1. Ảnh TEM của TiO₂ sau khi thủy nhiệt 24h ở nhiệt độ: (a) 100°C; (b) 150°C; (c) 180°C.

Nhiệt độ thủy nhiệt đóng vai trò quan trọng và có nhiều ảnh hưởng đến cấu trúc và hình thái xúc tác [7]. Quan sát ảnh TEM của xúc tác cho thấy ở nhiệt độ 100°C (Hình 1a) hầu như chưa quan sát thấy cấu trúc dạng ống mà vẫn chủ yếu là cấu trúc hạt nano. Với nhiệt độ thủy nhiệt dưới 100°C, hầu hết các nghiên cứu đều cho thấy cấu trúc ống nano không được hình thành, cấu trúc dạng hạt nano ở điều kiện này có xu hướng tách thành các lớp mỏng (nanosheets) khi mà các ion Na^+ và OH^- bắt đầu tấn công vào liên kết Ti-O-Ti để hình thành các liên kết Ti-O-Na và Ti-OH [8, 9]. Ở điều kiện thủy nhiệt 150°C, hầu hết TiO_2 dạng hạt đã chuyển thành dạng ống với đường kính cỡ 10-12nm và chiều dài trung bình khoảng 150nm (Hình 1b). Tuy nhiên, cấu trúc dạng ống sẽ bị phá vỡ và chuyển dần sang dạng nanoribbon (dạng tấm, dải) khi thủy nhiệt ở nhiệt độ 180°C (Hình 1c) [10].

Từ kết quả trên, lựa chọn điều kiện thủy nhiệt để điều chế xúc tác TiO_2 dạng ống nano là 150°C trong 24h.

3.2. Đặc trưng hình thái của xúc tác TiO_2 dạng ống nano pha tạp N

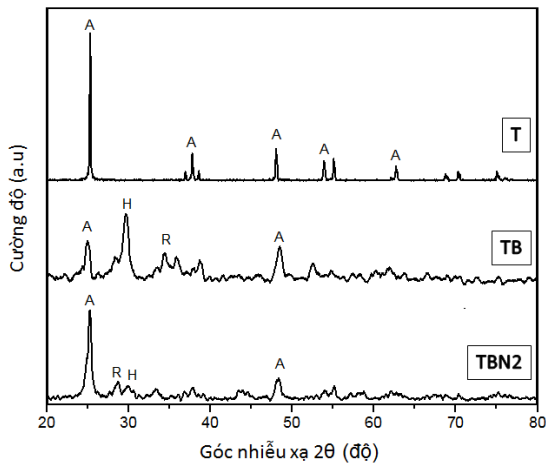
Sản phẩm TiO_2 dạng ống nanopha tạp N và nguyên liệu bột TiO_2 được quan sát và so sánh thông qua kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả trên hình 2 cho thấy rằng nguyên liệu TiO_2 thương mại có dạng hạt ban đầu với đường kính cỡ 150-200 nm đã chuyển hóa hoàn toàn thành TiO_2 dạng ống với đường kính khoảng 10-12nm, chiều dài cỡ 150nm và hầu như không tìm thấy các cấu trúc khác trong sản phẩm ống nano TiO_2 pha tạp N. Bên cạnh đó, so sánh hình thái học giữa ống nano TiO_2 điều chế được sau thủy nhiệt (hình 1b) và ống nano TiO_2 sau khi biến tính với N (hình 2b, 2c, 2d) không cho thấy sự khác biệt nhiều, vật liệu xúc tác cuối cùng vẫn giữ được cấu trúc dạng ống nano. Điều đó chứng tỏ việc pha tạp N ở các tỷ lệ khảo sát không ảnh hưởng nhiều tới hình thái của ống nano TiO_2 điều chế được.



Hình 2. a) Ảnh SEM mẫu T; (b) Ảnh TEM mẫu TBN1; (c) Ảnh TEM mẫu TBN2; (d) Ảnh TEM mẫu TBN3.

3.3. Đặc trưng của TiO₂ biến tính

Thành phần cấu trúc pha tinh thể của các mẫu xúc tác được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Hình 3 so sánh giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu xúc tác ống nano điều chế được và mẫu xúc tác TiO₂ nguyên liệu.

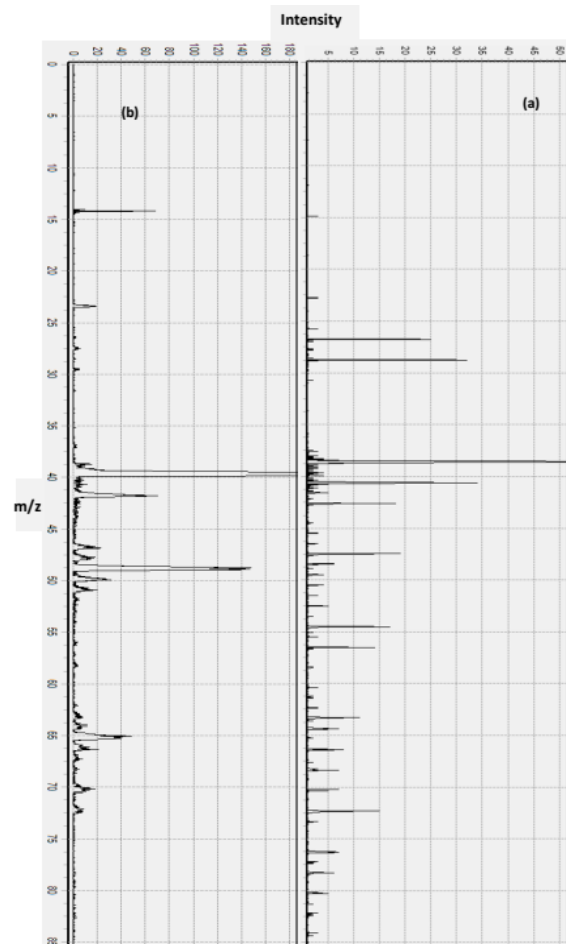


Hình 3. Kết quả nhiễu xạ XRD các mẫu xúc tác: TiO₂ nguyên liệu, ống nano TiO₂ và ống nano pha tạp N với tỷ lệ mol Ti:N = 40:1.

Phân tích giản đồ XRD cho thấy nguyên liệu TiO₂ ban đầu có cấu trúc tinh thể dạng anatase với các pic điển hình. Giản đồ XRD của xúc tác ống nano TiO₂ có độ nhiễu nền cao, tuy nhiên vẫn tồn tại cả hai dạng tinh thể anatase (A) và rutile (R). Bên cạnh đó còn có sự xuất hiện của đỉnh nhiễu xạ H₂Ti₃O₇ (H). Điều này cũng minh chứng cho sự thay đổi cơ bản cấu trúc, hình thái học của xúc tác chứng tỏ có sự phá vỡ cấu trúc tinh thể TiO₂ dạng anatase ban đầu và kết tụ lại thành dạng ống nano (Hình 3). Xúc tác ống nano TiO₂ pha tạp N đã thấy xuất hiện những pic A điển hình với đỉnh nhiễu xạ R và H thấp. Điều này cho thấy đã có sự kết tinh và chuyển pha từ pha H, R của ống nano TiO₂ sang cấu trúc A trong ống nano TiO₂ pha tạp N. Trong quá trình pha tạp N, do được sấy khô và nung ở nhiệt độ cao (400°C trong 2h), titanate (H₂Ti₃O₇) trong cấu trúc ống nano đã chuyển dần sang pha anatase qua các bước chuyển đổi

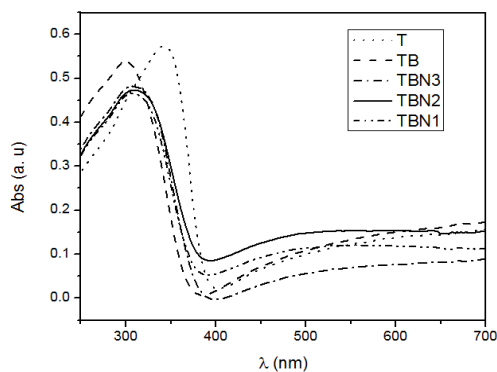
trung gian: H₂Ti₃O₇ → H₂Ti₆O₁₃ → TiO₂(B) → TiO₂ (anatase) [4].

Phân tích phổ khối lượng ống TiO₂ nguyên liệu ban đầu ở chế độ positive cho thấy tồn tại pic Ti⁺ ở vị trí 48 m/z, TiO⁺ ở vị trí 64 m/z, không xuất hiện pic TiO₂⁺ tại vị trí 80 m/z và N⁺ ở vị trí 14 m/z (Hình 4a). Sau khi pha tạp nitơ (Hình 4b), phổ có hình thái thay đổi tuy nhiên vẫn duy trì các đặc điểm tương tự, có sự tồn tại pic Ti⁺ ở vị trí 48 m/z, TiO⁺ ở vị trí 64 m/z và không xuất hiện pic TiO₂⁺ tại vị trí 80 m/z tuy nhiên xuất hiện thêm pic N⁺ tại vị trí 14 m/z, không có pic C⁺ chứng tỏ N được pha tạp thành công trên ống TiO₂ nguyên liệu.

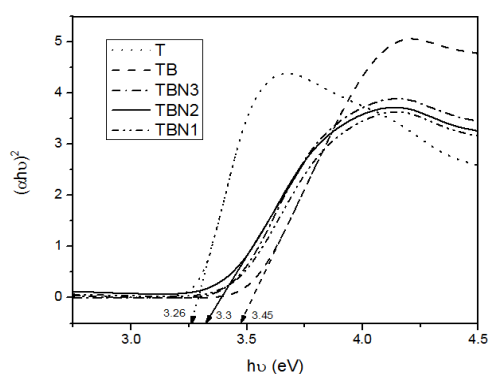


Hình 4. Phổ TOF-SIMS mẫu ống TiO₂ nguyên liệu (a) và ống nano TiO₂ pha tạp nitơ (b).

Để đánh giá khả năng hấp thụ ánh sáng của các loại vật liệu xúc tác dùng phương pháp UV-Vis cho mẫu rắn. Kết quả thể hiện trên hình 5 cho thấy vùng ánh sáng hấp thụ đối với các mẫu xúc tác ống nano TiO_2 pha tạp N đã được mở rộng sang vùng có bước sóng lớn hơn so với mẫu ống nano TiO_2 . Mô hình Tauc được sử dụng để xác định năng lượng vùng cấm của các mẫu xúc tác (hình 6). Độ rộng vùng cấm của mẫu xúc tác ống nano TiO_2 tăng lên so với TiO_2 nguyên liệu là do sự giảm kích thước của ống nano TiO_2 từ dạng 2D sang dạng 1D và sự lượng tử hoá trạng thái điện tử [5]. Việc pha tạp nitơ với các tỷ lệ khảo sát vào cấu trúc vật liệu dạng ống nano đều cho thấy hiệu quả, năng lượng vùng cấm của ống nano TiO_2 sau pha tạp giảm xuống, do đó vùng năng lượng hoạt hóa xúc tác cũng được mở rộng. Trong đó, khi pha tạp nitơ với tỉ lệ mol Ti:N (40:1), năng lượng vùng cấm giảm từ 3,45 eV (TiO_2 dạng ống nano) xuống còn 3,3 eV.



Hình 5. Phổ UV-Vis các mẫu xúc tác.



Hình 6. Phân tích năng lượng vùng cấm theo mô hình Tauc.

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu xúc tác được xác định bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp đẳng nhiệt N_2 ở 77K và được so sánh và trình bày trên bảng 1.

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng các mẫu xúc tác: TiO_2 nguyên liệu, ống nano TiO_2 và ống nano TiO_2 pha tạp N

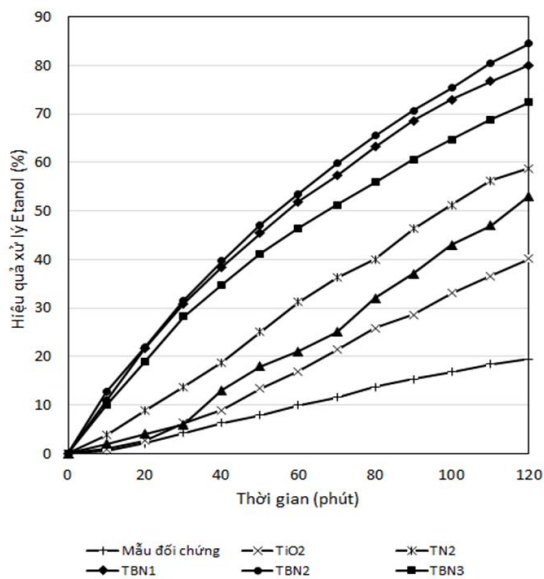
Mẫu xúc tác	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)
T	5,47
TB	81,68
TBN	124,78

Kết quả thu được trên bảng 1 cho thấy diện tích bề mặt riêng theo lý thuyết BET của TiO_2 nguyên liệu (T) là $5,47 \text{ m}^2/\text{g}$. Trong khi đó, đối với ống nano TiO_2 chưa pha tạp (TB) thì giá trị này đã tăng lên khoảng 15 lần ($81,68 \text{ m}^2/\text{g}$). Cấu trúc ống chồng lớp cùng các bề mặt bên trong và ngoài ống chính là lý do chính cho sự gia tăng diện tích bề mặt riêng, đó là một thuộc tính mới của ống nano TiO_2 so với TiO_2 nguyên liệu. Mặt khác, diện tích bề mặt riêng của ống nano TiO_2 đã pha tạp còn có xu hướng tăng lên do sự hiện diện của tạp chất, có thể làm giảm sự kết tinh TiO_2 và khả năng tăng trưởng kích thước trong quá trình xử lý nhiệt [11], qua đó có thể làm tăng cấu trúc rỗng xốp trên bề mặt ống TiO_2 . Trong nghiên cứu này, sau khi pha tạp N, diện tích bề mặt riêng của ống nano TiO_2 tăng lên tới $124,78 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.4. Hiệu quả xử lý etanol của xúc tác

Hình 7 cho thấy hoạt tính xúc tác quang của các mẫu xúc tác đối với quá trình oxi hóa etanol có sự khác nhau khá rõ: Các mẫu TBN1, TBN2, TBN3 cho độ phân hủy quang etanol lần lượt là 80, 85 và 72%, còn mẫu TB, TN2 cho kết quả là 55 và 59%, trong khi đó mẫu T chỉ đạt 40% sau 2h phản ứng liên tục. Kết quả này cho thấy hiệu quả oxi hóa etanol của xúc tác ống nano TiO_2 pha tạp N > TiO_2 pha tạp N, ống nano TiO_2 > TiO_2 nguyên liệu. Hoạt tính xúc tác quang oxi hóa etanol của ống nano TiO_2 pha tạp N tốt hơn gấp 2-3 lần so với nguyên liệu TiO_2 ban đầu. Quá trình quang xúc tác xử lý VOCs gồm hai giai đoạn là va chạm và hấp phụ

vật lý trên bề mặt, sau đó đến quá trình oxi hoá nhờ các phản ứng hóa học để phân huỷ VOCs. Ống nano TiO₂ pha tạp N có hiệu suất xử lý cao nhất do có diện tích bề mặt tiếp xúc lớn, năng lượng vùng khe thấp nên khả năng hấp phụ etanol cao và hoạt động quang xúc tác tốt với nguồn sáng cung cấp, thuận lợi cho quá trình oxi hóa etanol nhờ các gốc tự do tạo ra trên bề mặt vật liệu xúc tác.



Hình 7. Hiệu quả xử lý etanol của các mẫu xúc tác theo thời gian.

Bên cạnh đó, việc pha tạp N ở các tỉ lệ khác nhau cũng ảnh hưởng đến hoạt tính của các mẫu xúc tác. Hình 7 cho thấy trong nghiên cứu này, việc pha tạp N vào mẫu ống nano TiO₂ ở tỷ lệ mol Ti:N = 40:1 cho hiệu quả xử lý cao nhất. Trong khi đó, ở các tỷ lệ pha tạp 100:1 và 20:1 lại cho hiệu quả kém hơn. Điều này cho thấy việc pha tạp N cho hiệu quả xử lý etanol tăng lên do sự thu hẹp năng lượng vùng cấm dẫn tới việc tăng cường hoạt tính xúc tác quang của vật liệu xúc tác dưới ánh sáng nhìn thấy [12]. Tuy nhiên, việc pha tạp một lượng lớn nitơ có thể dẫn đến tồn dư tiền chất của N trong cấu trúc (do chưa hòa tan hoàn toàn) dẫn tới hiệu quả xúc tác quang cũng giảm xuống [13].

4. Kết luận

Với điều kiện thủy nhiệt ở 150°C trong 24h đã điều chế được xúc tác ống nano TiO₂ với đường kính cỡ 10-12nm và chiều dài trung bình khoảng 150nm. Kết quả phân tích cho thấy thành phần pha tinh thể của TiO₂ dạng ống nano pha tạp nitơ chủ yếu là dạng anatase, diện tích bề mặt riêng tăng đáng kể so với TiO₂ nguyên liệu. Kết quả phổ TOF-SIMS cho thấy việc pha tạp N vào cấu trúc xúc tác đã thành công. Hiệu quả xúc tác quang trong xử lý etanol đối với mẫu ống nano TiO₂ pha tạp N ở tỷ lệ mol Ti:N = 40:1 cho kết quả tốt nhất (85%). Các kết quả nghiên cứu bước đầu ứng dụng xúc tác ống nano TiO₂ biến tính mang trên nền kính để thực hiện các quá trình oxi hóa loại bỏ các hợp chất hữu cơ bay hơi (VOCs) trong không khí.

Tài liệu tham khảo

- [1] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, 2005.
- [2] K. Qi, B. Cheng, J. Yu, and W. Ho, "A review on TiO₂-based Z-scheme photocatalysts," *Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 12, pp. 1936–1955, 2017.
- [3] P. Hoyer, "Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array," *Langmuir*, vol. 12, no. 6, pp. 1411–1413, 1996.
- [4] N. Liu, X. Chen, J. Zhang, and J. W. Schwank, "A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications," *Catal. Today*, vol. 225, pp. 34–51, 2014.
- [5] D. V. Bavykin, S. N. Gordeev, A. V. Moskalenko, A. A. Lapkin, F. C. Walsh, "Apparent Two-Dimensional Behavior of TiO₂ Nanotubes Revealed by Light Absorption and Luminescence," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 18, pp. 8565–8569, 2005.
- [6] Z. Shayegan, C.-S. Lee, and F. Haghghat, "TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review," *Chem. Engin. J.*, vol. 334, pp. 2408–2439, 2018.
- [7] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, and F. C. Walsh, "The effect of hydrothermal

- conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes,” *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 22, p. 3370, 2004.
- [8] C. L. Wong, Y. N. Tan, and A. R. Mohamed, “A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 7, pp. 1669–1680, 2011.
- [9] S. Sreekantan and L. C. Wei, “Study on the formation and photocatalytic activity of titanate nanotubes synthesized via hydrothermal method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 490, no. 1–2, pp. 436–442, 2010.
- [10] A. Elsanousi, E. M. Elssfah, J. Zhang, J. Lin, H. S. Song, and C. Tang, “Hydrothermal treatment duration effect on the transformation of titanate nanotubes into nanoribbons,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 39, pp. 14353–14357, 2007.
- [11] M. H. Razali, M. N. Ahmad-Fauzi, A. R. Mohamed, and S. Sreekantan, “Morphological structural and optical properties study of transition metal ions doped TiO₂ nanotubes prepared by hydrothermal method,” *Int. J. Matl., Mech. and Mfg.*, Vol. 1, No. 4, 2013.
- [12] J. Y. Kim, C. S. Kim, H. K. Chang, and T. O. Kim, “Synthesis and characterization of N-doped TiO₂/ZrO₂ visible light photocatalysts,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 22, no. 3, pp. 443–448, 2011.
- [13] W. Mekprasart, T. Khumtong, J. Rattanarak, W. Techitdheera, and W. Pecharapa, “Effect of nitrogen doping on optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin film prepared by spin coating process,” *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 746–750, 2013.

Synthesis, Characteristics of Titan Dioxide Nanotube and Photocatalytic Decomposition of Ethanol

Nguyen Hai Minh, Vu Ha Giang, Pham Van Phong,
Le Thi Hoang Oanh, Hoang Van Ha

VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Abstract: In this study, N-doped TiO₂ nanotubes material was synthesized from commercial TiO₂ by hydrothermal synthesis in concentrated sodium solution with high temperature and pressure conditions. The morphology, crystalline phase, composition were characterized by the modern physicochemical techniques such as X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) and ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis). The results showed that TiO₂ nanotubes have the diameter of 10-12 nm and the length about 150 nm with a high specific surface area. The photocatalytic activity of this material was evaluated in terms of photodegradation of ethanol under ultraviolet light, it showed that the photocatalytic activity of nanotubes is higher than nanoparticles and the activity is enhanced when there is nitrogen doping.

Keywords: Titan dioxide, nanotubes, VOCs, hydrothermal, photocatalysis.